

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-126564

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

---

(51)Int.Cl.

B01D 71/02

C01B 39/14

C01B 39/24

C01B 39/46

---

(21)Application number : 10-307177

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1998

(72)Inventor : ANDO TAISUKE  
TAGUCHI HISATOMI

---

## (54) PRODUCTION OF ZEOLITE MEMBRANE ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a zeolite membrane element having good properties stably by forming a strict zeolite membrane on a porous  $\alpha$ -alumina base material whose average pore diameter is in a specified range and obtaining the porous  $\alpha$ -alumina base material coated with the zeolite membrane having a specified helium gas permeability.

**SOLUTION:** In the production of a zeolite membrane element having a zeolite membrane suitable for separating a mixed gas, a porous  $\alpha$ -alumina base material of 0.05-20  $\mu$ m average pore diameter is used as a base material, a strict zeolite membrane is formed on the base material, and the porous  $\alpha$ -alumina base material coated with the zeolite membrane of 10-5 mole/sec.m<sup>2</sup>.Pa or below helium gas permeability is obtained. As a method for making a zeolite membrane, various membrane making methods in which a zeolite skeleton metal source, an alkali metal source, and water are preferably used as starting raw materials, and a crystallization accelerator is added as required are applicable, and for example, a silica source and an alumina source are used as the zeolite skeleton metal source.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-126564

(P2000-126564A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	4 D 0 0 6
C 0 1 B 39/14		C 0 1 B 39/14	4 G 0 7 3
39/24		39/24	
39/46		39/46	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-307177

(22) 出願日 平成10年10月28日 (1998. 10. 28)

(71) 出願人 000004293  
株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号  
(72) 発明者 安藤 泰典  
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド 内  
(74) 代理人 100080816  
弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゼオライト膜エレメントの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 性能が優れたゼオライト膜エレメントを安定して製造することができるゼオライト膜エレメントの製造方法を提供する。

【解決手段】 平均細孔径0.8  $\mu\text{m}$ の $\alpha$ アルミナ多孔質基材に、実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を形成して、ヘリウムガス透過率が $1 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ であるゼオライト膜を被覆した $\alpha$ アルミナ多孔質基材を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平均細孔径 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の $\alpha$ アルミナ多孔質基材に、実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を形成して、ヘリウムガス透過率 $10^{-5}\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 以下のゼオライト膜を被覆した $\alpha$ アルミナ多孔質基材を得る工程を含むことを特徴とするゼオライト膜エレメントの製造方法。

【請求項2】前記ゼオライト膜を水熱合成法により形成することを特徴とする請求項1に記載のゼオライト膜エレメントの製造方法。

【請求項3】平均細孔径 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の $\alpha$ アルミナ多孔質基材と、前記基材を被覆する実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を有し、前記ゼオライト膜のヘリウムガス透過率は $10^{-5}\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 以下であることを特徴とするゼオライト膜エレメント。

【請求項4】前記ゼオライト膜は、前記基材の細孔内部を被覆することを特徴とする請求項3に記載のゼオライト膜エレメント。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゼオライト膜エレメントの製造方法及びゼオライト膜エレメントに関する。より詳細には、混合気体の分離に好適に用いることのできるゼオライト膜を具備する $\alpha$ アルミナ多孔質基材であるゼオライト膜エレメントの製造方法及びゼオライト膜エレメントに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ゼオライト膜は、結晶中に数オングストロームの細孔を有しており、この細孔を利用した分子ふるいによるガス分離、パーペーパレーション等の分離膜やメンブレンリアクター、あるいはガスセンサー等への応用が考えられている。しかしながら、ゼオライト膜は、それ自体の強度が低いため単独の膜では上記用途への適用は困難である。従って、通常、ゼオライト膜は、セラミックスなどの多孔体（基材）に担持して使用する。

【0003】ゼオライト膜をセラミックス基材に形成する方法としては、特公平4-80726号公報に記載のようにゾル若しくはゲルの水熱処理によりゼオライト膜を製造する方法、特開平7-89714号公報に示すような水熱処理を蒸気中に行いゼオライト膜を製造する方法がある。

【0004】また、特開平10-57784号公報に記載のように種結晶（結晶の核となるゼオライト）を多孔質基材に担持させた後、水熱合成を行い種結晶を成長させてゼオライト膜化する手法がある。

【0005】これに対して、特開平6-99044号公報に記載のようにゼオライト膜合成用のゾルに基材を浸漬した後、水熱処理を行い基材上にゼオライト膜を合成

する方法等がある。そして、これを改良した方法として、特開平10-152319号公報には、平均直径5mm以下の玉石を用いるミルで湿式混合した混合ゾル液又は混合ゲル液を合成原料とし、多孔質支持体上にゼオライト膜を水熱合成するゼオライト膜の製造方法により、欠陥（ピンホール、クラック等）が顕著に少なく、高い分離性能を有するゼオライト膜を製造することができるという旨が記載されている。

【0006】特許掲載公報第2501825号には、シリカ源及びアルカリ金属源を含む水性混合物を、アルミナ多孔質基材の存在下で水熱反応させることにより、前記混合物中にゼオライトを生成させることなく、前記基材上に選択的にゼオライトを効率良く製膜できると共に、欠陥のない、膜厚の均一な緻密なゼオライト膜を製膜できる旨が記載されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記のように製膜方法が改良されて、欠陥の少ない緻密なゼオライト膜が製膜できるようになったにもかかわらず、上記従来技術の製造方法では、優れた性能のゼオライト膜を安定して製造することが困難であった。例えば、特許掲載公報第2501825号に記載の緻密なゼオライト膜を製膜することのできる製造方法によりアルミナ多孔質基材にゼオライト膜を形成しても、優れた性能を有するゼオライト膜を安定して製造することができなかった。

【0008】本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、性能が優れたゼオライト膜エレメントを安定して製造することができるゼオライト膜エレメントの製造方法及びゼオライト膜エレメントを提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】第1の視点において、本発明によれば、平均細孔径 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の $\alpha$ アルミナ多孔質基材に、実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を形成して、ヘリウムガス透過率 $10^{-5}\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 以下のゼオライト膜を被覆した $\alpha$ アルミナ多孔質基材を得る工程を含むゼオライト膜エレメントの製造方法により上記目的を達成することができる。前記ゼオライト膜は、水熱合成法により形成することができる。

【0010】第2の視点において、本発明によれば、平均細孔径 $0.05\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の $\alpha$ アルミナ多孔質基材と、前記基材を被覆する実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を有し、前記ゼオライト膜のヘリウムガス透過率は $10^{-5}\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{Pa}$ 以下であるゼオライト膜エレメントにより上記目的を達成することができる。前記ゼオライト膜は、前記基材の細孔の内面を被覆することができる。

【0011】ここで、「実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜」とは、少なくとも走査電子顕微鏡（倍

率3000倍)による観察により欠陥を見つけることができないと共に、なおかつ、ヘリウムガス透過率が $10^{-5} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ 以下の緻密なゼオライト膜のことをいう。以下、本発明の着想について説明する。

【0012】ゼオライト膜の製膜方法が改良されて、欠陥の少ないゼオライト膜が製膜できるようになったにもかかわらず、従来技術の製造方法では、優れた性能のゼオライト膜を安定して製造することが困難であった。そこで、今まで問題にされていなかった製膜条件、その中でも基材の違いが製膜性能及び製膜後のゼオライト膜の特性に及ぼす影響が明らかになってきた。

【0013】本発明者は、ゼオライト膜を形成する基材の特性と、形成されたゼオライト膜の性能に着目し、製膜に適した基材を開発すべく研究を行ってきた。その結果、基材としては $\alpha$ アルミナ基材に製膜した場合に、高い性能の分離膜が製膜できるとの結論に至った。しかしながら、 $\alpha$ アルミナ基材に同一の製膜方法でゼオライト膜を製膜して作成したゼオライト膜エレメントであっても、 $\alpha$ アルミナ基材の製造原料のアルミナの種類(製法、平均粒径等が異なる)によって、高い分離性能の膜が得られたり、全く分離性能を示さなかったりと、安定した性能が得られなかった。

【0014】本発明者らは、アルミナ基材にゼオライト膜を製膜することを研究した結果、上述の従来技術の欠点を解消し、基材に担持された高性能なゼオライト分離膜を提供するためには、製膜に適したアルミナ基材細孔径があり、使用するアルミナ基材細孔径を限定することで、高性能なゼオライト膜エレメントが製膜可能である、ということを見出し本発明を完成するに至った。

【0015】以下、本発明の好適な実施の形態を説明する。なお、本発明において数値範囲の記載は、両端値のみならず、その中に含まれる全ての任意の中間値を含むものとする。

【0016】

【発明の実施の形態】  
〔 $\alpha$ アルミナ多孔質基材〕本発明における基材は、平均細孔径 $0.05 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の $\alpha$ アルミナ多孔質基材である。基材の材質として $\alpha$ アルミナが適している理由は、アルミニウムがゼオライト結晶骨格中に取り込まれるような元素であることから、基材とゼオライト膜との界面の密着性が他の材質に比べて優れており、界面での欠陥が生じにくくなっているためである。

【0017】基材の平均細孔径としては $0.05 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲が製膜に適しており、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ である。平均細孔径が $20 \mu\text{m}$ を越える場合にはゼオライト結晶が成長しても完全に細孔を埋めることができないために、欠陥が生じて分離性能が低下してしまう。また、細孔径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満では水熱合成中のアルミナ溶出量が多すぎるために、形成しようとするゼオライ

ト膜の組成が変化するし、結晶系が変わってしまったり、結晶化しなかったりするために分離性能が低下してしまう。

【0018】最適な細孔径はゼオライト製膜方法、pH、水熱合成温度、ゼオライトの種類等の条件によって、若干の変化はあるが、 $0.05 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ であれば、これら条件に関わらず高い分離性能を示すゼオライト膜が製膜可能である。

【0019】 $\alpha$ アルミナ多孔質基材を製造する場合のアルミナ原料としては、市販のアルミナを使用することができる。 $\alpha$ アルミナ多孔質基材を製造する場合には、粉末状のアルミナ原料に、バインダー、可塑剤、分散剤、水若しくは有機溶剤を添加して、スラリー又は坯土を作成し、各種形状に成形して使用する。好ましくは、前記スラリー又は前記坯土の成形体を強制的に乾燥させ焼成したものを使用する。

【0020】 $\alpha$ アルミナ多孔質基材の形状は、ゼオライトが製膜できる形状ならば適用可能であり、例えば、パイプ状、モノリス状、キャピラリー状、板状等にすることができる。

【0021】前記スラリー又は前記坯土の成形方法としては、押出成形、鋳込成形、プレス成形、スリップキャスト等一般的な成形方法が適用可能である。

【0022】また、 $\alpha$ アルミナ多孔質基材としては、単一層のものばかりではなく、必要に応じて、対称構造の基材や膜をコーティングして複数層構造になった非対称構造の基材を用いることも可能である。 $\alpha$ アルミナ多孔質基材の気孔率は、例えば $10 \sim 60$ 体積%にすることができ、好ましくは $30 \sim 50$ 体積%にする。

【0023】〔ゼオライト膜の形成方法〕ゼオライト製膜方法としては、実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を形成することができる製膜方法であれば、従来の各種製膜方法が適用可能であり、好ましくは、出発原料材として、ゼオライト骨格金属源、アルカリ金属源及び水を用い、必要に応じてさらに結晶化促進剤を添加することができる。

【0024】ゼオライト骨格金属源としては、従来のゼオライト作成に用いられている各種の金属源、例えば、シリカ源やアルミナ源が適用可能である。シリカ源としては、コロイダルシリカ、水ガラス等がある。アルミナ源としては、硝酸アルミニウム、ペーマイトゾル等がある。また、シリカーアルミナ複合コロイドの様に、シリカ源とアルミナ源を複合化したような原料をゼオライト骨格金属源として用いることができる。また、ゼオライト骨格金属源としては、上記以外に鉄、クロム、イットリウム、セリア等各種金属源が適用可能である。

【0025】アルカリ金属源としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等が用いられる。結晶化促進剤としても、従来のゼオライト製造に関して使用されているもの、例えば、テトラプロピルアンモニウムブロマイド

(TPABr)、テトラブチルアンモニウムブロマイド等を添加することができる。

【0026】合成可能なゼオライトの結晶系としては、MFI、A型、Y型等の各種ゼオライトがある。また、ゼオライトの製膜形態としては、 $\alpha$ アルミナ多孔質基材の表面に製膜しても、基材細孔内部に製膜しても同様の効果が得られる。

【0027】水熱処理は、圧力容器中で一般的に80～200℃程度で3時間～180時間程度行う。水熱処理後、ゼオライトを担持した基材は洗浄、乾燥した後、熱処理を行い、結晶化促進剤等の熱分解性成分を除去し、分離膜として好適なゼオライト膜エレメントとすることができる。

【0028】ゼオライト膜は、例えば0.1～200  $\mu$ m (好ましくは0.5～100  $\mu$ m、より好ましくは1～50  $\mu$ m)の厚さで基材に形成することができる。基材の平均細孔径とゼオライト膜の厚さの比は、好ましくは1:100～1:0.5 (より好ましくは1:10～1:1、さらに好ましくは1:5～1:2)にする。

【0029】基材の平均細孔径が0.05～1  $\mu$ mの場合、好ましくは0.1～10  $\mu$ m (より好ましくは0.5～3  $\mu$ m)の厚さで基材に形成することができる。また、基材の平均細孔径が1～20  $\mu$ mの場合は、好ましくは10～200  $\mu$ m (より好ましくは3～100  $\mu$ m)の厚さで基材に形成することができる。

【0030】本発明の製造方法において、好ましくは、ヘリウムガスの透過率が $10^{-5}$  mol/s·m<sup>2</sup>·Pa以下 (より好ましくは $10^{-6}$  mol/s·m<sup>2</sup>·Pa以下)であるという特性を有するゼオライト膜を被覆した $\alpha$ アルミナ多孔質基材を得る。

【0031】アルミナ多孔質基材を用いた場合に欠陥のない緻密なゼオライト膜を製膜できるという旨は、特許掲載公報第2501825号に記載されている。前記特許掲載公報には、シリカ源、アルカリ金属源等を含む水性混合物をアルミナ多孔質基材の存在下で水熱反応させることで、欠陥のないゼオライト膜が製膜可能である旨が記載され、アルミナ多孔質基材としては、一般に、数十乃至数千オングストロームの細孔を有し、アルカリで溶解できる各種のアルミナを好適に用いることができる旨が記載されている。

【0032】しかしながら、前記特許掲載公報には、アルミナ多孔質基材として平均細孔径が0.05～20  $\mu$ mの $\alpha$ アルミナ多孔質基材に欠陥のない緻密なゼオライト膜を形成することによって、ヘリウムガス透過率が $10^{-5}$  mol/s·m<sup>2</sup>·Pa以下のゼオライト膜エレメントを製造することができる旨は記載されていない。前記特許掲載公報に多孔質基材としてアルミナを用いる効果として記述されていることは、前記水性混合物がアルミナ源を含まない場合は水熱合成中に多孔質基材のアルミナが溶出してゼオライト膜に取り込まれる旨のみであ

り、細孔径についても適性については検討していない。

【0033】また、前記特許掲載公報の実施例中のゼオライト膜の評価についても、X線回折によるゼオライト結晶の確認と一部の膜について走査電子顕微鏡 (以下、「SEM」という。)による観察 (倍率3000倍)を行い欠陥のないことを確認しているのみであり、実際にガス分離等を行い分離性能を評価した結果の記述はない。従って、特許掲載公報第2501825号には、アルミナ多孔質基材を用いることによりSEMによる観察で確認できるような欠陥は存在しない膜が製膜できているということが示されているだけである。

【0034】しかし、本発明者がゼオライト膜の研究を行ってきた結果からすると、SEMによる観察では欠陥の確認できない程度の緻密なゼオライト膜であっても、ガス分離試験等により実際の分離性能を評価したときに、数倍～数10倍程度性能に違いが生じることがある。これはガス分離等のようにナノ、サブナノレベルの分離を行う場合には、SEMでは確認できないような極めて微小な欠陥が性能に大きく影響を及ぼすためである。従って、本発明で得られたゼオライト膜は、特許掲載公報第2501825号で得られた膜よりも高性能な膜になっている。

【0035】なお、この他の従来技術としても、基材材質、細孔径と分離性能との関係を明確に示した例はなく、それぞれの影響を個別に評価したのみである。しかし、高性能なゼオライト膜エレメントを作成するにはこれらの要素を総合的に判断する必要があり、そのような判断に基づく本発明は従来技術とは全く異なるものである。

【0036】

【実施例】 [実施例1] 出発原料として、水酸化ナトリウム、TPABr (テトラプロピルアンモニウムブロマイド)、蒸留水、シリカゾル (触媒化成工業製: SI-30)を用いた。これらの原料を、TPABr:Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=0.1:0.05:1:80の比で混合し、ゼオライト合成用のゾルとした。このゾルはマグネティックスターラーで攪拌混合した後、ダイヤモンドファインミル (三菱重工株式会社製)を用いて、ジルコニア製玉石 (平均径0.3mm)により粉碎混合した。このゾルと円筒型アルミナ多孔質基材 (外径10mm×内径7mm×長さ100mm、平均細孔径0.8  $\mu$ m、気孔率40%)をオートクレーブ内に入れて、オートクレーブ内を真空に引き、基材細孔内を合成用のゾルで満たした後、170℃で72時間水熱合成を行った。

【0037】水熱合成終了後、基材は80℃の温水で洗浄し、さらに超音波洗浄し、蒸留水置換した後、100℃で24時間乾燥した。その後600℃で2時間焼成し、結晶中のTPABrを除去した。ゼオライト膜は、膜表面のXRD (X線回折法、以下同様。)による測定の結果より、MFI型であることが確認できた。またX

R Dの結果から細孔径は約0.6 nmと考えられ、これは一般的なM F I型ゼオライトの細孔径に一致した。表面、破断面のS E M観察の結果、膜は円筒型基材外周の表面および細孔内部に製膜されており、膜欠陥は確認できなかった。

【0038】このエレメントのヘリウムガス透過率は、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ であった。なお、ヘリウムガスの透過率の測定は、図1に示す後述の評価用サンプルに差圧0.2 MPaでヘリウムガスを供給し透過したガス量から算出した。計算式は、後述の透過量を

【0039】【実施例2】基材として、円筒型アルミナ多孔質基材（外径10 mm×内径7 mm×長さ100 mm、平均細孔径10  $\mu\text{m}$ 、気孔率40%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法でゼオライト膜を合成した。なおこの膜も実施例1と同様に膜表面のX R D測定の結果より、M F I型であることが確認できた。またX R Dの結果から細孔径は約0.6 nmと考えられ、これは一般的なM F I型ゼオライトの細孔径に一致した。表面、破断面のS E M観察の結果、膜は円筒型基材外周の表面及び細孔内部に製膜されており、膜欠陥は確認できなかった。この膜のヘリウムガス透過率は、 $4 \times 10^{-7} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ であった。

【0040】【実施例3】基材として、円筒型アルミナ多孔質基材（外径10 mm×内径7 mm×長さ100 mm、平均細孔径0.1  $\mu\text{m}$ 、気孔率40%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法でゼオライト膜を合成した。なおこの膜も実施例1と同様に膜表面のX R D測定の結果より、M F I型であることが確認できた。またX R Dの結果から細孔径は約0.6 nmと考えられ、これは一般的なM F I型ゼオライトの細孔径に一致した。表面、破断面のS E M観察の結果、膜は円筒型基材外周の表面および細孔内部に製膜されており、膜欠陥は確認できなかった。この膜のヘリウムガス透過率は、 $7 \times 10^{-7} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ であった。

【0041】【比較例1】基材として、円筒型アルミナ多孔質基材（外径10 mm×内径7 mm×長さ100 mm、平均細孔径30  $\mu\text{m}$ 、気孔率40%）を用いた以外は、実施例1と同じ方法でゼオライト膜を合成した。なおこの膜も実施例1と同様に膜表面のX R D測定の結果より、M F I型であることが確認できた。またX R Dの結果から細孔径は約0.6 nmと考えられ、これは一般的なM F I型ゼオライト膜の細孔径に一致した。表面、破断面のS E M観察の結果、膜は円筒型基材外周の表面および細孔内部に製膜されており、膜欠陥は確認できなかった。この膜のヘリウムガス透過率は、 $3 \times 10^{-5} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ であった。

【0042】【比較例2】基材として、円筒型アルミナ多孔質基材（外径10 mm×内径7 mm×長さ100 mm、平均細孔径0.03  $\mu\text{m}$ 、気孔率40%）を用いた

以外は、実施例1と同じ方法でゼオライト膜を合成した。なおこの膜も実施例1と同様に膜表面のX R D測定の結果より、M F I型であることが確認できた。またX R Dの結果から細孔径は約0.6 nmと考えられ、これは一般的なM F I型ゼオライト膜の細孔径に一致した。表面、破断面のS E M観察の結果、膜は円筒型基材外周の表面および細孔内部に製膜されており、膜欠陥は確認できなかった。この膜のヘリウムガス透過率は、 $2 \times 10^{-5} \text{ mol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ であった。

【0043】【試験方法及び評価結果】これらゼオライト膜の評価のために、製膜した膜についてガス分離試験を行った結果（分離係数、透過率）を表1に示す。ガス分離試験は、以下の方法により行った。図1は、ガス分離試験を行うための部材を気密性の接着剤で接合したサンプル（ゼオライト膜エレメント）の概略断面図である。円筒状のサンプル1は、上記実施例又は比較例で得られた、円筒型アルミナ多孔質基材にゼオライト膜を形成したゼオライト膜エレメントであり、図1に示す様にサンプル1の一方の開口をアクリル板4で密閉し、他方の開口を気密性の接着剤で接続部材（スウェーヅロック）5のガス導入管6に接合して接続部材5を介してガスクロマトグラフに連結する。二酸化炭素10容量%、窒素90容量%の混合気体を円筒状のサンプル1の外周側から供給し、ゼオライト膜を透過した気体をガスクロマトグラフで分析し、次式により透過率および分離係数を算出した。円筒状のサンプル1としては、例えば、図1に示すように、管状の多孔質基材3の外周面にゼオライト膜2が形成されたものがある。

【0044】

【数1】

$$Q = \frac{A}{(P_i - P_o) \cdot S \cdot t}$$

【0045】上記式において、Qは透過率（ $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ）、Aは透過量（ $\text{mol}$ ）、 $P_i$ は供給側圧力（ $\text{Pa}$ ）、 $P_o$ は透過側圧力（ $\text{Pa}$ ）、Sは膜面積（ $\text{m}^2$ ）、tは時間（s）を表す。また分離係数は次式により算出した（ガス種1が二酸化炭素、ガス種2が窒素）。

【0046】

【数2】

$$Q_1 = \frac{R_p \cdot C_{p1} \cdot \frac{T_o \cdot P_o}{T \cdot P_o}}{S \cdot 60 \cdot (C_{r1} \cdot P_r - C_{p1} \cdot P_o)}$$

$$Q_2 = \frac{R_p \cdot C_{p2} \cdot \frac{T_o \cdot P_o}{T \cdot P_o}}{S \cdot 60 \cdot (C_{r2} \cdot P_r - C_{p2} \cdot P_o)}$$

$$\alpha^* = \frac{Q_1}{Q_2}$$

【0047】上記式において、 $P_r$ は供給側ガスの全圧(Pa)、 $P_p$ は透過側ガスの全圧(Pa)、 $R_p$ は透過側流量(mol/min)、 $P_o$ は開放圧(Pa)、 $T^*$

\*は温度(K)、 $T_o$ は標準温度(K)、 $P_o$ は標準圧(Pa)、 $C_{p1}$ は透過側ガス(1)の濃度(%)、 $C_{p2}$ は供給側ガス(1)の濃度(%)、 $C_{r1}$ は透過側ガス(2)の濃度(%)、 $C_{r2}$ は供給側ガス(2)の濃度(%)、 $Q_1$ はガス(1)の透過率(mol/m<sup>2</sup>・s・Pa)、 $Q_2$ はガス(2)の透過率(mol/m<sup>2</sup>・s・Pa)、 $\alpha^*$ は分離係数(透過係数比)である。

【0048】前記実施例及び前記比較例で製造したゼオライト膜エレメントにおけるゼオライト膜の分離性能の

10 試験結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

	透過率 [mol/s・m <sup>2</sup> ・Pa]	分離係数 (透過係数比) $\alpha^*$
実施例1	$3 \times 10^{-7}$	6.5
実施例2	$1 \times 10^{-7}$	2.5
実施例3	$1 \times 10^{-7}$	3.0
比較例1	$1.0 \times 10^{-7}$	1
比較例2	$4 \times 10^{-7}$	1.5

【0050】表1の結果より明らかなように、SEM観察からは欠陥が確認できなかったサンプルでも、実際に分離試験を行うと分離性能に明確な差がみられ、その差は基材の細孔径の違いに起因し、細孔径範囲が0.05μm～20μmであれば、高い分離性能のゼオライト膜が得られる。細孔径がこの範囲以外では、 $\alpha$ アルミナ多

【0051】[透過試験]実施例1、比較例1で作成したサンプル(ゼオライト膜エレメント)を用い25℃

で、二酸化炭素、水素、酸素、窒素、メタン、プロパン、i-ブタン(イソブタン)の各種純気体の透過試験を行い、透過係数比を測定した。なお透過係数比とは各純気体の透過率の比を表す。その結果を表2に示す。表2から実施例1により作成したゼオライト膜エレメントにおけるゼオライト膜は、種々の気体の分離で高い分離性能を示すことが確認でき、これに比べて比較例1のサンプルは低い分離性能しか示さず、他のガス分離に対しても同様に低い分離性能しか示さない、ということが確認できた。

【0052】

【表2】

気体／気体	透過係数比	
	実施例 1	比較例 1
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	0.9	1
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.4	0.8
CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	2.3	0.9
CO <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.5	1
CO <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.0	1.1
H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	2.6	1.5
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4.9	2
H <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5.5	2.3
O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	1.5	0.8
O <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8	1.2
O <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.1	1.3
N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	0.7	1
N <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.5	1.1
N <sub>2</sub> /i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.5	1.3
CH <sub>4</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5	1.3
CH <sub>4</sub> /i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.0	1.5

## 【0053】

【発明の効果】請求項1～2のゼオライト膜エレメントの製造方法は、平均細孔径0.05 μm～20 μmのαアルミナ多孔質基材に、実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を形成して、ヘリウムガス透過率 $10^{-5}$  mol/s・m<sup>2</sup>・Pa以下のゼオライト膜を被覆したαアルミナ多孔質基材を得る工程を含むので、性能が優れたゼオライト膜エレメントを安定して製造することができるという基本的効果を奏する。

【0054】請求項3～4のゼオライト膜エレメントは、平均細孔径0.05 μm～20 μmのαアルミナ多孔質基材と、前記基材を被覆する実質的に欠陥のない十分に緻密なゼオライト膜を有し、前記ゼオライト膜のヘリウムガス透過率は $10^{-5}$  mol/s・m<sup>2</sup>・Pa以下 \*

\*であるので、性能が優れていると共に安定して製造することができる。

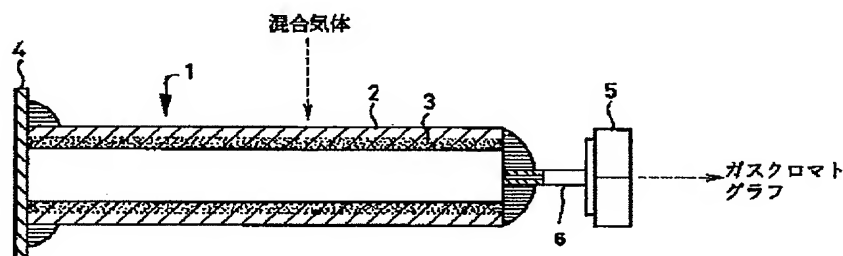
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、ガス分離試験を行うための部材を気密性の接着剤で接合したサンプル（ゼオライト膜エレメント）の概略断面図である。

## 【符号の説明】

- 1：サンプル
- 2：ゼオライト膜
- 3：多孔質基材
- 4：アクリル板
- 5：接続部材
- 6：ガス導入管

【図1】





フロントページの続き

(72)発明者 田口 久富  
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36  
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド  
内

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA22 MB03 MB04  
MC03X NA50 NA62 NA64  
PA01 PB19 PB62 PB63 PB64  
PB66 PB68  
4G073 BA57 BA75 BD15 CZ02 CZ05  
CZ49 DZ02 DZ08 FA09 GA03  
GA13 GA19 UA06 UB40